

509,871

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/084902 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 2/32**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/03691**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. April 2003 (09.04.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
102 15 754.5 10. April 2002 (10.04.2002) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MIHAN, Shahram**  
[IR/DE]; Rossinistr. 12, 67061 Ludwigshafen (DE).  
**MAAS, Heiko [DE/DE];** Elisabethstr. 1, 68165 Mannheim  
(DE). **PRINZ, Martina [DE/DE];** Heidelberger Str. 55,  
69221 Dossenheim (DE).

(74) Anwalt: **THALHAMMER, Wolfgang;** Reitsötter,  
Kinzebach & Partner (GbR), Sternwartstrasse 4, 81679  
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **METHOD FOR OLIGOMERIZING OLEFINS**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR OLIGOMERISIERUNG VON OLEFINEN**

(57) Abstract: The invention relates to a method for oligomerizing olefins according to which an olefin is brought into contact with a catalyst system comprising: a) at least one transition metal complex having a multidentate complex ligand, and; b) an alkylalumoxane in quantities in which the molar ratio of aluminum to transition metal is greater than 10, whereby at least one portion of the quantity of the transition complex is added continuously or in portions over the course of oligomerization. The method enables the production of greater quantities of olefin oligomers with a given quantity of alkylalumoxane.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen, bei dem man ein Olefin mit einem Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das a) wenigstens einen Übergangsmetallkomplex mit einem mehrzähligen Komplexliganden und b) ein Alkylalumoxan in solchen Mengen umfasst, dass das molare Verhältnis von Aluminium:Übergangsmetall mehr als (10) beträgt, wobei man zumindest Oligomerisierung kontinuierlich oder portionsweise hinzufügt. Das Verfahren gestattet die Herstellung grösserer Mengen an Olefin-Oligomeren bei gegebener Menge an Alkylalumoxan.

WO 03/084902 A1

## Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen, bei dem man ein Olefin mit einem Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das wenigstens einen Übergangsmetallkomplex mit einem mehrzähligen Komplexliganden und ein Alkylaluminumoxan umfasst.

Olefin-Oligomere mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen haben große wirtschaftliche Bedeutung als Comonomere für Kunststoffe oder als Vorprodukte für Oxoalkohole, die ihrerseits Bestandteil von Tensiden und Weichmachern für Kunststoffe sind. Verfahren zur Oligomerisierung niederer Olefine, die z. B. Steamcrackern entstammen, kommt somit eine zentrale Bedeutung in der Herstellung von Produkten des täglichen Bedarfs zu.

Die WO 00/58319 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von Olefinen unter Verwendung eines Oligomerisierungskatalysators, der aus einer Chromverbindung und einem 1,3,5-Triazacyclohexan sowie einem aktivierenden Zusatzstoff, wie einem Alkylaluminumoxan, erhältlich ist.

25

Die EP-A-0 537 609 beschreibt die Oligomerisierung von Ethen in Gegenwart eines Katalysators, der einen Chromkomplex mit einem mehrzähligen Komplexliganden und ein Alkylaluminumoxan umfasst.

Obgleich der Mechanismus der Olefin-Oligomerisierung an Übergangsmetallkomplexen nicht völlig geklärt ist, wird davon ausgegangen, dass bei der so genannten "Aktivierung" des Übergangsmetallkomplexes mit dem Alkylaluminumoxan eine Liganden-Austauschreaktion zwischen einem abstrahierbaren Liganden des Komplexes und der Alkylgruppe des Alkylaluminumoxans stattfindet. Es bildet sich eine katalytisch aktive Spezies, die schrittweise Olefinmoleküle anlagert. In der Koordinationssphäre des Übergangsmetallkomplexes reagieren die Olefinmoleküle zu einem Oligomeren. Durch Freisetzung des Oligomeren wird die katalytisch aktive Spezies regeneriert. Selbst bei weitgehendem Ausschluss von Verunreinigungen kommt die katalytische Aktivität des Katalysatorsystems allerdings nach einiger Zeit zum Erliegen. In der Regel wird das Katalysatorsystem dann verworfen.

45

## 2

Das Alkylalumoxan wird meist in einem großen Überschuss, bezogen auf den Übergangsmetallkomplex, eingesetzt, um eine ausreichende Aktivierung zu erzielen. Der damit verbundene hohe Verbrauch an Alkylalumoxan stellt daher einen erheblichen Kostenfaktor für  
5 derartige Olefin-Oligomerisierungsverfahren dar.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen bereitzustellen, bei dem man ein Olefin mit einem Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das einen  
10 Übergangsmetallkomplex und ein Alkylalumoxan umfasst, wobei das Verfahren eine optimale Ausnutzung des Alkylalumoxans gestattet.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen, bei dem man ein Olefin mit einem  
15 Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das

a) wenigstens einen Übergangsmetallkomplex mit einem mehrzähligen Komplexliganden und

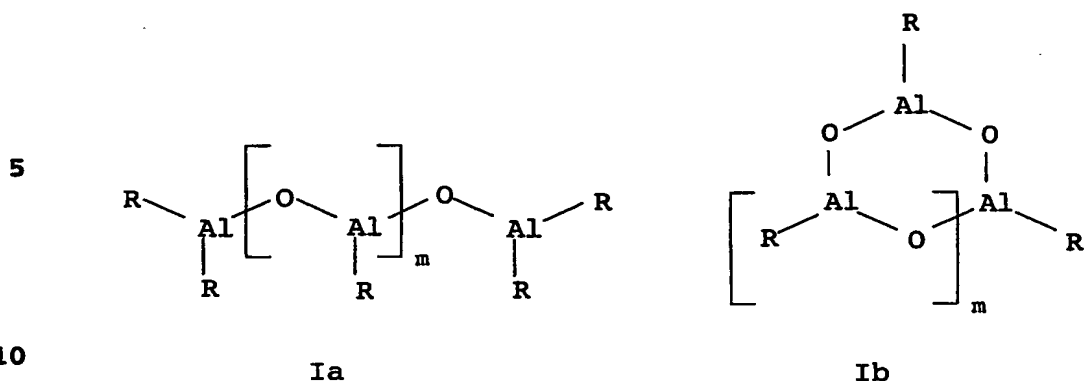
20

b) ein Alkylalumoxan in solchen Mengen umfasst, dass das molare Verhältnis von Aluminium:Übergangsmetall mehr als 10 beträgt, wobei man zumindest einen Teil der Menge des Übergangsmetallkomplexes im Verlauf der Oligomerisierung kontinuierlich oder  
25 portionsweise hinzufügt.

30 Geeignete Alkylalumoxane sind beispielsweise bekannt aus der DE-A-3 007 725, wobei ihre Strukturen weitgehend unaufgeklärt sind. Es handelt sich um Produkte der vorsichtigen partiellen Hydrolyse von Aluminiumalkylen. Diese Produkte liegen offenbar nicht rein vor, sondern als Gemische von offenkettigen und zyklischen  
35 Strukturen des Typs Ia und Ib, die miteinander vermutlich in dynamischem Gleichgewicht stehen.

40

45



In den Formeln Ia und Ib sind die Gruppen R gleich oder verschieden und stehen unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, sec-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, i-Amyl, n-Hexyl, i-Hexyl, sec-Hexyl, n-Heptyl, i-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl und n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, sec-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, i-Amyl, n-Hexyl, i-Hexyl. Methylalumoxan ist besonders bevorzugt. m ist eine ganze Zahl von 0 bis 40, vorzugsweise 0 bis 25 und insbesondere 0 bis 22.

In der Literatur werden auch käfigartige Strukturen für Alumoxane diskutiert (vgl. *Organometallics* 1996, 15, S. 2213-26; Makromol. Symp. 1995, 97 S. 15-25).

Ihre Eignung für die Zwecke der vorliegenden Erfindung erfüllen die Alkylalumoxane unabhängig von ihrer strukturellen Beschaffenheit.

Bei dem Übergangsmetallkomplex kann es sich um einen beliebigen Komplex handeln, der - nach Aktivierung - zur Oligomerisierung von Olefinen fähig ist. Geeignete derartige Katalysatoren sind in "Frontiers in metal-catalyzed Polymerization", Chem. Rev. April 2000, Vol. 100 Nr. 4, S. 1167-1645 beschrieben. Das Übergangsmetall in bevorzugten Komplexen ist unter Chrom, Vanadium, Tantal und Titan ausgewählt.

Geeignete Übergangsmetallkomplexe können durch die Formel LMeX<sub>k</sub> dargestellt werden, worin Me für ein Übergangsmetall, vorzugsweise Cr, V oder Ti, steht, L für einen mehrzähligen Komplexli-

ganden, X für gleiche oder verschiedene Anionen steht, und k für 2 oder 3 steht.

Der mehrzählige Komplexligand besetzt vorzugsweise drei benach-  
barte Koordinationsstellen des oktaedrisch koordinierten Me-  
tallatoms. Stickstoffhaltige mehrzählige Komplexliganden sind be-  
vorzugt. Besonders bevorzugt sind cyclische Polyaminliganden,  
insbesondere solche, die ein 1,3,5-Triazacyclohexan- oder ein  
1,4,7-Triazacyclononangerüst umfassen.

10

Geeignete Komplexliganden mit einem 1,3,5-Triazacyclohexangerüst  
sind in der WO 00/58319 beschrieben, auf deren Offenbarung  
verwiesen wird. Darunter sind solche 1,3,5-Triazacyclohexane  
bevorzugt, deren Stickstoffatome unabhängig voneinander durch  
gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl oder  
C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Arylalkyl substituiert sind, z. B. durch Methyl, Ethyl,  
N,N-dimethylaminoethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert-Butyl, Hexyl,  
Octyl, Dodecyl, 1,1-Dimethyldodecyl oder 1-Phenylethyl.

20 Bevorzugte 1,3,5-Triazacyclohexane sind

1,3,5-Tri-tert-butyl-1,3,5-Triazacyclohexan,  
1,3,5-Triethyl-1,3,5-Triazacyclohexan,  
1,3,5-Tris[(1-phenylethyl)]-1,3,5-triazacyclohexan,  
1,3,5-Tris-[(1,1-dimethyl)dodecyl]-1,3,5-triazacyclohexan und  
1,3-Di-n-dodecyl-5-[2-(N,N-dimethylamino)ethyl]-1,3,5-triaza-  
cyclohexan sowie besonders bevorzugt  
1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan,  
1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan,  
1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexan,  
1,3,5-Tris-(2-ethylhexyl)-1,3,5-triazacyclohexan,  
1,3,5-Tris(2-n-propylheptyl)-1,3,5-triazacyclohexan.

Geeignete 1,4,7-Triazacyclononane können an den Stickstoffatomen  
durch Substituenten wie den vorstehend aufgeführten substituiert  
sein. 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan ist käuflich.

Alternative mehrzählige Komplexliganden sind Cyclopentadienyl-  
anionen der Formel C<sub>5</sub>H<sub>(5-n)</sub>R<sub>n</sub> und deren benzanellierte Derivate,  
worin n für eine ganze Zahl von 0 bis 5 und R für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl,  
C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>-Aralkyl, R<sup>1</sup><sub>2</sub>P-X- oder R<sup>1</sup><sub>2</sub>N-X-  
steht, wobei R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl  
und X für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen steht. Vorzugsweise steht n für 1.  
Geeignete Cyclopentadienylliganden sind z. B.  
2-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)phosphinoethylcyclopentadienyl,  
3-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)phosphinopropylcyclopentadienyl,  
2-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminoethylcyclopentadienyl,

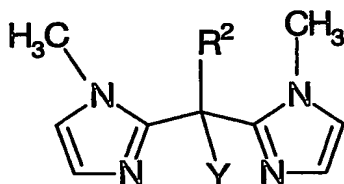
## 5

t-Butylcyclopentadienyl oder 2-Phenylprop-2-ylcyclopentadienyl.

Weitere alternative mehrzählige Komplexliganden sind  
Bis(N-methylimidazol-2-yl)-Verbindungen der Formel

5

10



worin  $R^2$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy steht und  
15 Y für N-Methylimidazol-2-yl,  $R^1_2P-X$ - oder  $R^1_2N-X$ - steht, wobei  $R^1$   
für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - $C_{10}$ -Alkyl und X für  
 $C_1$ - $C_6$ -Alkylen steht.

Geeignete Anionen X sind insbesondere Halogen, wie Fluor, Brom,  
20 Jod und insbesondere Chlor; Tosylat, Triflat, Tetrafluoroborat,  
Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Tetraphenylborat;  $C_1$ - $C_{18}$ -  
Carboxylat, wie Acetat, Butyrat, Neopentanoat, Laurat, Stearat  
oder 2-Ethylhexanoat.

25 Die Übergangsmetallkomplexe sind nach dem Fachmann bekannten Me-  
thoden oder analog zu diesen erhältlich (vgl. etwa W. A. Herr-  
mann, A. Salzer: "Synthetic Methods of Organometallic and Inorga-  
nic Chemistry", Thieme Verlag, Stuttgart 1996). Geeignete Kom-  
plexe sind in der WO 00/58319 der EP-A-0 537 609, Rütther, T. et  
30 al., Organometallics 2001, 20, S. 1247-1250; Döhring A. et al.,  
Organometallics 2001, 20, S. 2234-2245 und Deckers P. J. W. et  
al., Angew. Chem. 2001, 113, Nr. 13, S. 2584-2587 beschrieben.

Der Übergangsmetallkomplex und das Alkylalumoxan werden in sol-  
35 chen Mengen eingesetzt, dass sich ein molares Verhältnis von Alu-  
minium:Übergangsmetall von mehr als 10, z. B. 10 bis 10000, vor-  
zugsweise 10 bis 500 einstellt. Erfindungsgemäß wird wenigstens  
ein Teil der eingesetzten Menge des Übergangsmetallkomplexes kon-  
tinuierlich oder portionsweise im Verlauf der Oligomerisierung  
40 hinzugefügt, d. h. nachdem Olefin, Alkylalumoxan und eine Teil-  
menge des Komplexes unter Bedingungen in Kontakt gebracht wurden,  
unter denen eine Oligomerisierung des Olefins abläuft. In der Re-  
gel wird die gesamte Menge Alkylalumoxan und eine Teilmenge des  
Komplexes in situ unmittelbar vor dem Einsatz in der Oligomeri-  
45 sierungsreaktion kombiniert. Das zu oligomerisierende Olefin kann  
ebenfalls mit vorgelegt werden und/oder zu den vereinigten Kata-  
lysatorkomponenten kontinuierlich oder portionsweise hinzugefügt

werden. Alternativ kann man das Alumoxan und das Olefin vorlegen und die erste Teilmenge des Übergangsmetallkomplexes hinzufügen.

Im Verlauf der Oligomerisierung, zweckmäßigerweise wenn die Aktivität des Katalysatorsystems merklich schlechter wird, z. B. nach einem Zeitintervall von wenigstens 30 min oder 1 Stunde, kann eine weitere Teilmenge des Übergangsmetallkomplexes zum polymerisierenden System hinzugefügt werden. Dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden, solange die insgesamt im Reaktionssystem befindliche Menge Übergangsmetallkomplex, d. h. die Summe aus vorgelegten und hinzugefügten Teilmengen, und die Menge an Alkylalumoxan ein molares Verhältnis Aluminium:Übergangsmetall von mehr als 10 ergeben.

In einer bevorzugten Ausführungsform legt man eine Teilmenge des Übergangsmetallkomplexes zusammen mit dem Alkylalumoxan vor und erniedrigt das molare Verhältnis Aluminium:Übergangsmetall durch Zugabe wenigstens einer weiteren Teilmenge des Übergangsmetallkomplexes im Verlauf der Oligomerisierung auf weniger als die Hälfte des anfänglichen Wertes. Das anfängliche molare Verhältnis Aluminium:Übergangsmetall beträgt zweckmäßigerweise mehr als 100, vorzugsweise mehr als 200, insbesondere mehr als 300. Anstelle einer portionsweisen Zugabe des Chromkomplexes kann man den Übergangsmetallkomplex auch während der Oligomerisierung kontinuierlich zudosieren, um beispielsweise eine hohe Katalysatoraktivität über einen längeren Zeitraum zu erhalten.

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensführung ist es möglich, bei einer gegebenen eingesetzten Menge an Alumoxan eine deutlich höhere Ausbeute an Olefinoligomer zu erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt in der Regel in flüssiger Phase in einem Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind dabei aprotische Lösungsmittel, z. B. aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Pentan, 3-Methylpentan, Hexan, Heptan, 2-Methylhexan, Octan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, 2,2,4-Trimethylpentan, Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlorethan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Mesitylen, Tetralin oder die unter Reaktionsbedingungen flüssigen oligomeren Reaktionsprodukte, wie 1-Hexen selbst eingesetzt werden. Diese Lösungsmittel können entweder einzeln oder als Gemisch verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Oligomerisierung, insbesondere der selektiven Trimerisierung, von Ethen. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich außerdem zur Oligomerisierung, insbesondere der selektiven Trimerisierung von  $\alpha$ -Olefinen mit we-

nigstens drei, z. B. drei bis zwölf Kohlenstoffatomen, wie 1-Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Decen. Als Olefin eignet sich insbesondere 1-Buten, gegebenenfalls im Gemisch mit seinen Isomeren, wie sie etwa im Raffinat II vorliegen.

5

Wegen der Hydrolyseneigung des Alkylalumoxans wird das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel unter weitgehendem Feuchtheitsausschluss durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man unter Schutzgas. Als Schutzgase können alle unter Reaktionsbedingungen chemisch inerten Gase, wie Stickstoff oder Argon, verwendet werden. Daneben kann das umzusetzende Olefin selbst die Funktion des Schutzgases übernehmen, sofern es unter den Reaktionsbedingungen einen hinreichend hohen Dampfdruck hat.

15 Die Oligomerisierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 120 und insbesondere 25 bis 110 °C durchgeführt. Sie erfolgt bei einem Druck von Umgebungsdruck bis 120 bar.

Nach beendeter Umsetzung wird das Katalysatorsystem in der Regel desaktiviert. Als Desaktivator eignet sich beispielsweise Wasser, das gegebenenfalls angesäuert ist, oder niedere Alkohole. Die Produkte der Oligomerisierung werden zweckmäßigerweise destillativ gereinigt. Nicht umgesetztes Ausgangsmaterial kann zurückgewonnen und in die Umsetzung zurückgeführt werden.

25

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

#### Beispiel

30

In einem mit Kontaktthermometer, Rührer, Heizpilz und Gaseinleitungsrohr versehenen Ein-Liter-Vierhalskolben wurde unter einer Argonatmosphäre 42,1 µmol [(1,3,5-Tris-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl<sub>3</sub>] in 250 ml Toluol bei 40 °C vorgelegt. Die Lösung wurde mit Buten gesättigt. Dann setzte man 14,74 mmol Methylalumoxan (MAO), entsprechend einem Molverhältnis Aluminium:Chrom von 350 (in Form einer 1,6 M Lösung in Toluol) zu. Durch die nach der Zugabe des MAO erhaltene hellgrün/gelbe Lösung wurde 1-Buten geleitet. Nach einer Stunde fügte man weitere 40,2 µmol Chromkomplex hinzu, so dass das Molverhältnis Aluminium:Chrom nun 180 betrug. Nach einer weiteren Stunde wurden nochmals 40,5 µmol Chromkomplex hinzugefügt und das Molverhältnis Aluminium:Chrom betrug dann 120. Nach insgesamt 3 Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe von 15 ml konzentrierter Salzsäure in 50 ml Methanol beendet und die Reaktionsmischung noch 15 Minuten nachgerührt. Danach wurden 250 ml Methanol zugegeben und weitere 15 Minuten gerührt. Das Produkt wurde dreimal mit Wasser gewaschen und über Natrium-



## 8

sulfat getrocknet. Die Ausbeute an Dodecen wurde gaschromatographisch aus der so erhaltenen Lösung bestimmt. Es wurden insgesamt 25,8 g Dodecen gebildet.

## 5 Vergleichsbeispiel

In einem mit Kontaktthermometer, Rührer, Heizpilz und Gaseinleitungsröhr versehenen Ein-Liter-Vierhalskolben wurden 40,9  $\mu\text{mol}$  [(1,3,5-Tris-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan) $\text{CrCl}_3$ ] in 250 ml Toluol bei 40 °C vorgelegt. Die Lösung wurde mit Buten gesättigt. Danach setzte man 14,32 mmol MAO, entsprechend einem Molverhältnis Aluminium:Chrom von 350 (in Form einer 1,6 M Lösung in Toluol) zu. Durch die Lösung wurde 1-Buten geleitet. Nach einer Stunde nahm die Dodecen-Produktion deutlich ab. Die Aufarbeitung erfolgte wie im vorstehenden Beispiel beschrieben. Es wurden 10,2 g Dodecen erhalten.

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen, bei dem man ein  
5 Olefin mit einem Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das
- a) wenigstens einen Übergangsmetallkomplex mit einem mehr-  
zähligen Komplexliganden und
- 10 b) ein Alkylalumoxan in solchen Mengen umfasst, dass das mo-  
lare Verhältnis von Aluminium:Übergangsmetall mehr als 10  
beträgt,
- dadurch gekennzeichnet, dass man zumindest einen Teil der  
15 Menge des Übergangsmetallkomplexes im Verlauf der Oligomeri-  
sierung kontinuierlich oder portionsweise hinzufügt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man  
eine Teilmenge des Übergangsmetallkomplexes zusammen mit dem  
20 Alkylalumoxan vorlegt und durch Zugabe wenigstens einer wei-  
teren Teilmenge des Übergangsmetallkomplexes das molare Ver-  
hältnis Aluminium:Übergangsmetall auf weniger als die Hälfte  
des anfänglichen Wertes erniedrigt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das  
anfängliche molare Verhältnis Aluminium:Übergangsmetall mehr  
als 100 beträgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
30 gekennzeichnet, dass es sich bei dem Übergangsmetall um Chrom  
handelt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, dass es sich bei dem Komplexliganden um einen  
35 mehrzähligen stickstoffhaltigen Komplexliganden handelt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der  
Komplexligand ein 1,3,5-Triazacyclohexan- oder ein  
1,4,7-Triazacyclononan-Gerüst umfasst.
- 40 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, dass das Alkylalumoxan Methylalumoxan ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/ 03/03691

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C2/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 537 609 A (ETHYL CORP) 21 April 1993 (1993-04-21) cited in the application page 2, line 1 - line 4 page 3, line 41 - page 5, line 10 table 1 claims	1-7
A	DE 199 43 544 A (BASF AG) 15 March 2001 (2001-03-15) page 2, line 1 - line 23 page 5, line 31 - line 35	1-7

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August 2003

Date of mailing of the international search report

29/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 03/03691

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TANI ET AL: "Preparation of.alpha.-olefin polymers by the use of vanadium or chromium complex catalysts" STN CAPLUS, XX, XX, vol. 129, no. 18, 2 November 1998 (1998-11-02), XP002139725 abstract -----	1-7
A	EP 0 531 174 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 10 March 1993 (1993-03-10) page 2, line 40 - line 50 example 1 -----	1-7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03691

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0537609	A	21-04-1993	CA 2079399 A1	17-04-1993
			DE 69212761 D1	19-09-1996
			DE 69212761 T2	02-01-1997
			EP 0537609 A2	21-04-1993
			JP 3217500 B2	09-10-2001
			JP 5221882 A	31-08-1993
			US 5968866 A	19-10-1999
			US 5550305 A	27-08-1996
			US 5811618 A	22-09-1998
			US 5744677 A	28-04-1998
DE 19943544	A	15-03-2001	DE 19943544 A1	15-03-2001
			CN 1348458 T	08-05-2002
			WO 0058319 A1	05-10-2000
			EP 1171445 A1	16-01-2002
			JP 2002539945 T	26-11-2002
EP 0531174	A	10-03-1993	JP 6254402 A	13-09-1994
			DE 69203054 D1	27-07-1995
			DE 69203054 T2	16-11-1995
			EP 0531174 A2	10-03-1993
			US 5286695 A	15-02-1994

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C07C2/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RESEARCHIERTE GEBIETE**

 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 537 609 A (ETHYL CORP) 21. April 1993 (1993-04-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 1 - Zeile 4 Seite 3, Zeile 41 - Seite 5, Zeile 10 Tabelle 1 Ansprüche	1-7
A	DE 199 43 544 A (BASF AG) 15. März 2001 (2001-03-15) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 23 Seite 5, Zeile 31 - Zeile 35	1-7

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. August 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/08/2003

 Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, P

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	TANI ET AL: "Preparation of.alpha.-olefin polymers by the use of vanadium or chromium complex catalysts" STN CAPLUS, XX, XX, Bd. 129, Nr. 18, 2. November 1998 (1998-11-02), XP002139725 Zusammenfassung -----	1-7
A	EP 0 531 174 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 10. März 1993 (1993-03-10) Seite 2, Zeile 40 - Zeile 50 Beispiel 1 -----	1-7

## INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03691

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0537609	A	21-04-1993	CA 2079399 A1	17-04-1993
			DE 69212761 D1	19-09-1996
			DE 69212761 T2	02-01-1997
			EP 0537609 A2	21-04-1993
			JP 3217500 B2	09-10-2001
			JP 5221882 A	31-08-1993
			US 5968866 A	19-10-1999
			US 5550305 A	27-08-1996
			US 5811618 A	22-09-1998
			US 5744677 A	28-04-1998
DE 19943544	A	15-03-2001	DE 19943544 A1	15-03-2001
			CN 1348458 T	08-05-2002
			WO 0058319 A1	05-10-2000
			EP 1171445 A1	16-01-2002
			JP 2002539945 T	26-11-2002
EP 0531174	A	10-03-1993	JP 6254402 A	13-09-1994
			DE 69203054 D1	27-07-1995
			DE 69203054 T2	16-11-1995
			EP 0531174 A2	10-03-1993
			US 5286695 A	15-02-1994